

26.11.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

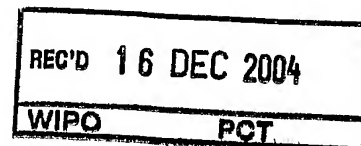
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

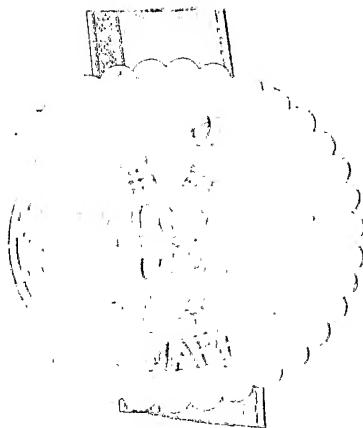
出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 1 月 2 8 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 9 9 6 6 3  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 3 9 9 6 6 3 ]

出 願 人  
Applicant(s): 東京応化工業株式会社



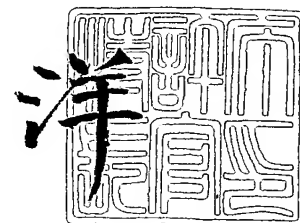
PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



2 0 0 4 年 7 月 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 J15891A1  
【提出日】 平成15年11月28日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G03F 7/039  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社  
                                内  
    【氏名】 竹下 優  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社  
                                内  
    【氏名】 林 亮太郎  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社  
                                内  
    【氏名】 岩井 武  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000220239  
    【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100106909  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 棚井 澄雄  
【代理人】  
    【識別番号】 100064908  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 志賀 正武  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100101465  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 青山 正和  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100094400  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 鈴木 三義  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100106057  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 柳井 則子  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 008707  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0117103

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

(A) 酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するベース樹脂成分、及び (B) 放射線の照射により酸を発生する酸発生剤成分を含有するポジ型レジスト組成物であって、

前記 (A) 成分は、

(a-1) 酸解離性溶解抑制基を含有し、かつ脂肪族環式基を含有する ( $\alpha$ -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位、

(a-2)  $\gamma$ -ブチロラクトン残基を含有する ( $\alpha$ -低級アルキル) アクリル酸エステル単位及び

(a-3) 水酸基含有脂肪族多環式炭化水素基を含有する ( $\alpha$ -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位

を有する共重合体であって、該共重合体のガラス転移点 ( $T_g$ ) が  $100 \sim 170^\circ\text{C}$  の範囲であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

## 【請求項 2】

前記 (A) 成分の質量平均分子量が  $4000 \sim 8000$  の範囲内である請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

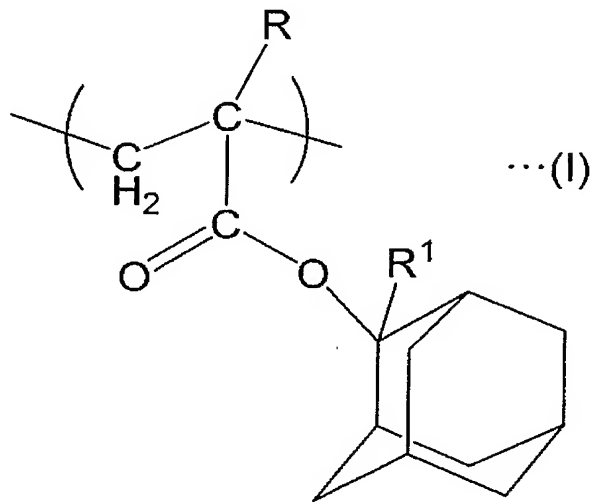
## 【請求項 3】

前記酸解離性溶解抑制基が第 3 級アルキル基である請求項 1 又は 2 に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項 4】

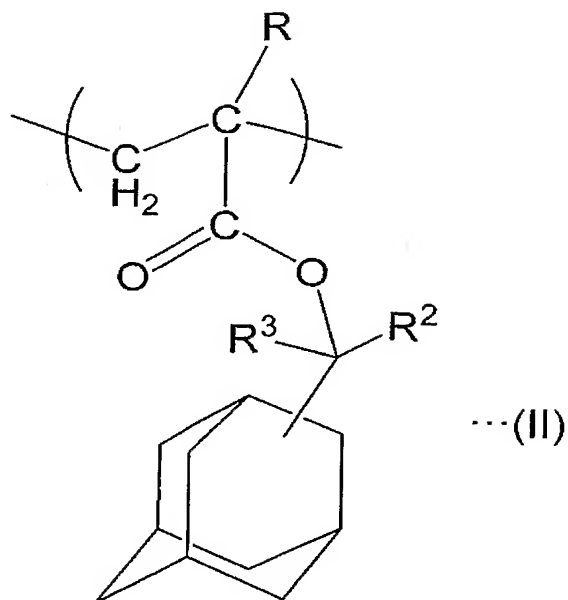
前記構成単位 (a-1) が、下記一般式 (I)、(II) 又は (III) :

## 【化 1】



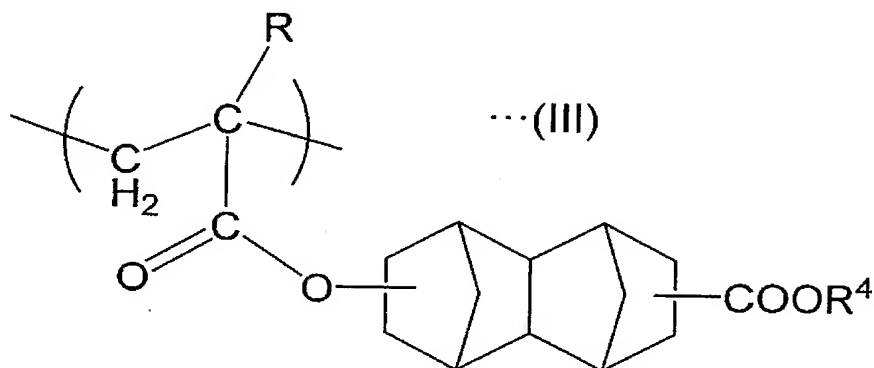
(式中、R は水素原子又は低級アルキル基であり、 $R^1$  は低級アルキル基である)

【化2】



(式中、Rは水素原子又は低級アルキル基であり、R<sup>2</sup> 及びR<sup>3</sup> はそれぞれ独立して低級アルキル基である)

【化3】

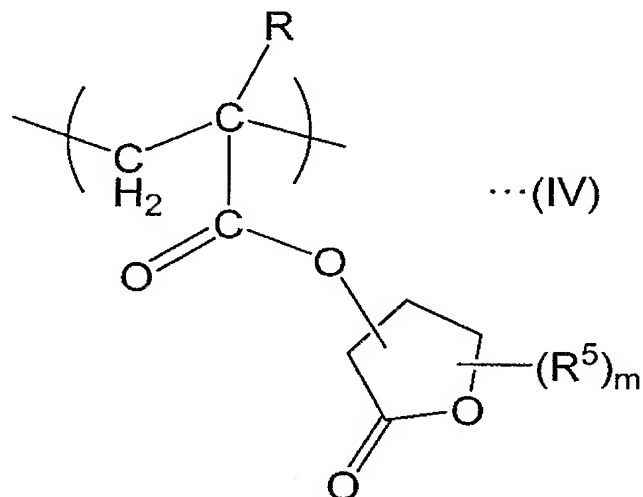


(式中、Rは水素原子又は低級アルキル基であり、R<sup>4</sup> は第3級アルキル基である)  
で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種である請求項3に記載のボジ型レジスト組成物。

【請求項5】

前記構成単位 (a-2) が、下記一般式 (IV) :

## 【化 4】



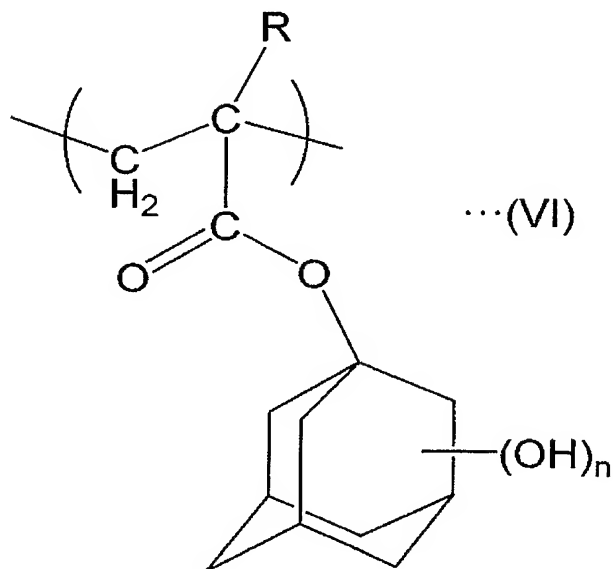
(式中、Rは水素原子又は低級アルキル基であり、R<sup>5</sup>は水素原子又は低級アルキル基であり、mは1乃至4の整数である)

で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1乃至4のいずれか1項に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項6】

前記構成単位(a-3)が、下記一般式(VI)：

## 【化 5】



(式中、Rは水素原子又は低級アルキル基であり、nは1乃至3の整数である)

で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1乃至5のいずれか1項に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項7】

前記(A)成分の全構成単位の合計に対する前記単位(a-1)の割合が20～60モル%である請求項1乃至6のいずれか1項に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項8】

前記(A)成分の全構成単位の合計に対する前記単位(a-2)の割合が20～60モ

ル%である請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 9】

前記 (A) 成分の全構成単位の合計に対する前記単位 (a-3) の割合が 1 ~ 3 0 モル%である請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 1 0】

さらに (C) 含窒素有機化合物を、前記 (A) 成分に対して 0. 0 1 ~ 5 質量%含有する請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 1 1】

化学増幅型ポジ型レジスト組成物を基板上に塗布して、レジスト膜を設け、該レジスト膜を選択的に露光し、露光後加熱 (P E B) し、アルカリ現像するリソグラフィプロセスによるレジストパターン形成方法であって、

予め、前記リソグラフィプロセスにより、仮 P E B 温度でラインアンドスペースパターンを形成し、形成されるスペースパターンのサイズを縦軸にとり、該サイズが形成される仮 P E B 温度を横軸にとってそれらの関係をプロットしたとき、形成されるグラフの、該サイズが最大となる点に対応する仮 P E B 温度を最適 P E B 温度とし、該最適 P E B 温度  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  の範囲内の温度を上記リソグラフィプロセスにおける P E B 温度とすることを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項 1 2】

前記化学増幅型ポジ型レジスト組成物として、請求項 1 乃至 1 0 のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト組成物を用いる請求項 1 1 に記載のレジストパターン形成方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポジ型レジスト組成物及びレジストパターン形成方法

【技術分野】

【0001】

本発明はポジ型レジスト組成物に関するものである。より詳しくは、半導体素子、液晶表示素子などの電子素子の製造用に適したポジ型レジスト組成物に関し、特に200nm以下の波長、中でもArFエキシマレーザーを用いるプロセス用として好適な化学増幅型ポジ型レジスト組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィー技術の進歩により急速に微細化が進んでいる。微細化の手法としては一般に露光光源の短波長化が行われている。具体的には、従来は、g線、i線に代表される紫外線が用いられていたが、現在ではKrFエキシマレーザー(248nm)が量産の中心となり、さらにArFエキシマレーザー(193nm)が量産で導入され始めている。

【0003】

KrFエキシマレーザーやArFエキシマレーザー等の光源用のレジストには、微細な寸法のパターンを再現可能な高解像性と、このような短波長の光源に対する感度の高さが求められている。このような条件を満たすレジストの1つとして、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するベース樹脂と、露光により酸を発生する酸発生剤(以下、PAGという)を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物が知られている。

化学増幅型ポジ型レジストの反応機構は、露光すると、レジスト中に配合されたPAGが酸を発生し、その酸によりベース樹脂の溶解性が変化するというものである。例えば、化学増幅型ポジ型レジストのベース樹脂に対し、酸により脱離する溶解抑制基を導入しておくことにより、露光部のみ溶解抑制基が脱離し、現像液への溶解性が大きく増大する。一般的には、露光後に加熱処理(ポストエクスポージャーバーク(post exposure baking)、以下、PEBと略記する)を行うことにより、該溶解抑制基の脱離やレジスト内の酸の拡散が促進され、従来の非化学増幅型レジストと比較して非常に高い感度を出すことができる。

【0004】

そして、今日、半導体素子製造において必要とされるデザインルールはいっそう狭まり、レジスト材料には、例えばArFエキシマレーザー(193nm)を用いて、130nm以下のレジストパターンを形成できる解像性が求められている。この微細化に対応するため、ArFエキシマレーザーを用いた、微細なレジストパターンを形成できるレジスト材料の開発が精力的に進められている。

これまで、化学増幅型レジストのベース樹脂成分としては、KrFエキシマレーザー(248nm)に対する透明性が高いポリヒドロキシシスチレンやその水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護したもの(以下、ヒドロキシシスチレン系樹脂ということがある)が用いられてきた。

しかしながら、ヒドロキシシスチレン系樹脂のようなベンゼン環を有する樹脂は、193nm付近における透明性が不十分である。そのため、該樹脂をベース樹脂成分とする化学増幅型レジストは、解像性が低いなどの欠点がある。

【0005】

これに対し、ベンゼン環を有さず、193nm付近における透明性に優れ、かつ耐ドライエッチング性に優れるレジスト材料として、下記(i)、(ii)等の樹脂をベース樹脂に用いるレジスト組成物が提案されている。

(i) エステル部にアダマンタン骨格のような多環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂(例えば、特許文献1~8参照)。

(ii) ノルボルナン環等を主鎖に有するポリシクロオレフィン型樹脂、あるいはノル

ボルナン環と無水マレイン酸の共重合体型樹脂 (C O M A) (例えば、特許文献 9, 1 0 参照)。

#### 【0 0 0 6】

現在、半導体素子の微細化はますます進み、上記 (i) や (i i) の樹脂を用いたレジスト組成物についても、さらなるレジスト特性の向上が要求されている。

例えば、近年、基板サイズが 2 0 0 mm から 3 0 0 mm へと大型化しているが、そのような大きな基板面内においては、形成されるレジストパターンサイズにバラツキが生じるという問題がある。

さらに、半導体素子製造ラインでは、P E B (露光後加熱) 処理などのベークが複数回施されるが、異なるベークユニットにて数度程度の温度差があり、形成されるレジストパターンサイズがこの温度の影響を受け、ベークユニット毎に変わってしまうという問題もある。そのため、レジストパターンを形成する際に P E B 時の温度に多少のずれがあっても、その温度変化に依存しないで目的とするレジストパターンサイズを安定して形成できる「P E B マージン」の重要性が増している。

#### 【0 0 0 7】

しかしながら、従来のレジスト材料では、これらの問題の解決が不十分であり、その改善が望まれている。

【特許文献 1】 特許第 2 8 8 1 9 6 9 号公報

【特許文献 2】 特開平 5 - 3 4 6 6 6 8 号公報

【特許文献 3】 特開平 7 - 2 3 4 5 1 1 号公報

【特許文献 4】 特開平 9 - 7 3 1 7 3 号公報

【特許文献 5】 特開平 9 - 9 0 6 3 7 号公報

【特許文献 6】 特開平 1 0 - 1 6 1 3 1 3 号公報

【特許文献 7】 特開平 1 0 - 3 1 9 5 9 5 号公報

【特許文献 8】 特開平 1 1 - 1 2 3 2 6 号公報

【特許文献 9】 特開平 1 0 - 1 0 7 3 9 号公報

【特許文献 1 0】 特開 2 0 0 0 - 2 3 5 2 6 3 号公報

【特許文献 1 1】 特開 2 0 0 1 - 3 5 6 4 8 3 号公報

【特許文献 1 2】 特開 2 0 0 0 - 3 1 0 8 5 9 号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0 0 0 8】

したがって、本発明は、高感度、高解像性で、基板面内で均一なレジストパターンサイズが得られ、広い P E B マージンを有する化学増幅型のポジ型レジスト組成物及び化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法の提供を目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0 0 0 9】

本発明者らは、鋭意検討を行った結果、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するベース樹脂成分として、特定の構成単位を有し、かつ特定範囲の T g を有する共重合体を用いたポジ型レジスト組成物により上記課題が解決されることを見出した。

また、本発明者らは、通常のリソグラフィプロセスを用いて形成されるラインアンドスペースのスペースパターンサイズとそのときの仮 P E B 温度との関係から求まる特定範囲の P E B 温度でパターンニングするレジストパターン形成方法によっても上記課題が解決されることを見出した。

本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、本発明の第 1 の発明は、(A) 酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するベース樹脂成分、及び (B) 放射線の照射により酸を発生する酸発生剤成分を含有するポジ型レジスト組成物であって、

前記 (A) 成分は、



(a-1) 酸解離性溶解抑制基を含有し、かつ脂肪族環式基を含有する ( $\alpha$ -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位、

(a-2)  $\gamma$ -ブチロラクトン残基を含有する ( $\alpha$ -低級アルキル) アクリル酸エステル単位及び

(a-3) 水酸基含有脂肪族多環式炭化水素基を含有する ( $\alpha$ -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位

を有する共重合体であって、該共重合体のガラス転移点 ( $T_g$ ) が  $100 \sim 170^\circ\text{C}$  の範囲であることを特徴とするポジ型レジスト組成物である。

また、本発明の第2の発明は、化学増幅型ポジ型レジスト組成物を基板上に塗布して、レジスト膜を設け、該レジスト膜を選択的に露光し、露光後加熱 (PEB) し、アルカリ現像するリソグラフィプロセスによるレジストパターン形成方法であって、

予め、前記リソグラフィプロセスにより、仮 PEB 温度でラインアンドスペースパターンを形成し、形成されるスペースパターンのサイズを縦軸にとり、該サイズが形成される仮 PEB 温度を横軸にとってそれらの関係をプロットしたとき、形成されるグラフの、該サイズが最大となる点に対応する仮 PEB 温度を最適 PEB 温度とし、該最適 PEB 温度  $\pm 2^\circ\text{C}$  の範囲内の温度を上記リソグラフィプロセスにおける PEB 温度とすることを特徴とするレジストパターン形成方法である。

#### 【0010】

なお、本明細書において、「( $\alpha$ -低級アルキル) アクリル酸」とは、メタクリル酸等の  $\alpha$ -低級アルキルアクリル酸と、アクリル酸の一方あるいは両方を意味する。ここで、「 $\alpha$ -低級アルキルアクリル酸」とは、アクリル酸の  $\alpha$  炭素原子に結合した水素原子が低級アルキル基で置換されたものを意味する。

また、「構成単位」とは、重合体を構成するモノマー単位を意味する。

また、「( $\alpha$ -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位」とは、( $\alpha$ -低級アルキル) アクリル酸エステルのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

また、「 $\gamma$ -ブチロラクトン残基」とは、置換基を有する又は置換基を有さない  $\gamma$ -ブチロラクトンから該ラクトン環の1個の水素原子を除いた基である。

#### 【発明の効果】

##### 【0011】

本発明のポジ型レジスト組成物は、高感度、高解像性で、基板面内で均一なレジストパターンサイズが得られ、広い PEB マージンを有する。また、本発明のレジストパターン形成方法によれば、同様の効果が得られる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0012】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のポジ型レジスト組成物は、(A) 酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するベース樹脂成分 (以下、(A) 成分という) と、(B) 放射線の照射 (以下、露光ということがある) により酸を発生する酸発生剤 (以下、(B) 成分という) とを含むものである。

ポジ型レジストにおいては、露光により (B) 成分から発生した酸が (A) 成分に作用すると、(A) 成分中の酸解離性溶解抑制基が解離し、これによってポジ型レジスト全体がアルカリ不溶性からアルカリ可溶性に変化する。そのため、レジストパターンの形成においてマスクパターンを介してポジ型レジストの露光を行うと、又は露光に加えて PEB を行うと、露光部はアルカリ可溶性へ転じる一方で未露光部はアルカリ不溶性のまま変化しないので、アルカリ現像することによりポジ型のレジストパターンが形成できる。

##### 【0013】

#### <(A) 成分>

本発明は、(A) 成分が、(a-1) 酸解離性溶解抑制基を含有し、かつ脂肪族環式基を含有する ( $\alpha$ -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位、(a-2

)  $\gamma$ -ブチロラクトン残基を含有する ( $\alpha$ -低級アルキル) アクリル酸エステル単位及び (a-3) 水酸基含有脂肪多族環式炭化水素基を含有する ( $\alpha$ -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位を含んでなる共重合体であつて、該共重合体のガラス転移点 ( $T_g$ ) が  $100 \sim 170^\circ\text{C}$  の範囲であることを特徴とするものである。

#### 【0014】

本発明においては、(A) 成分がこのような構成単位 (a-1)、(a-2) 及び (a-3) を有する共重合体であり、かつ該共重合体のガラス転移点 ( $T_g$ ) が特定の範囲であることにより、本発明の目的が達成される。

従来の典型的な ArF レジストの場合、酸解離性溶解抑制基を含む単位として、2-メチルアダマンチル基、2-エチルアダマンチル基等の 2-低級アルキルアダマンチル基を有する ( $\alpha$ -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位が用いられているが、その構造上、酸解離性溶解抑制基が外れた後の  $T_g$  変化が大きく、それが露光後レジスト膜中の酸の拡散を促し、熱依存性が高く PEB マージンの小さいものとなっていた。

本発明においては、共重合体樹脂の各構成単位 (モノマーユニット)、およびその  $T_g$  を最適化することで、露光前後の  $T_g$  変化を小さく抑え、その結果、感度、解像性を損なうことなく PEB マージンの向上に成功した。また、それに伴い、形成されるレジストパターンの面内均一性の向上にも成功した。

#### 【0015】

本発明においては、上述のような構成単位 (a-1)、(a-2) 及び (a-3) を有する共重合体の  $T_g$  が  $100^\circ\text{C}$  以上であることにより、解像性に優れ、 $T_g$  が  $170^\circ\text{C}$  以下であることにより、PEB マージンに優れる。

$T_g$  のより好ましい範囲は  $115 \sim 170^\circ\text{C}$  であり、さらに好ましくは  $130 \sim 165^\circ\text{C}$  である。

#### 【0016】

また、このような  $T_g$  を有するためには、さらに、共重合体の質量平均分子量 ( $M_w$ ; ゲルパーミネーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算基準) が、 $2000 \sim 8000$  程度、好ましくは  $5,000 \sim 8,000$ 、さらに好ましくは、 $5,000 \sim 7,000$  であるとより適切な上記  $T_g$  を有する樹脂となるので好ましい。

また、このような  $T_g$  を有するためには、さらに、共重合体の分散度が 2.5 以下であることが好ましく、1.7 以下、さらには 1.6 以下がより好ましい。

#### 【0017】

(A) 成分における酸解離性溶解抑制基は、露光前は (A) 成分全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有すると同時に、露光後は (B) 成分から発生した酸の作用により解離することにより (A) 成分全体をアルカリ可溶性へ変化させるものであればよく、特に限定されず、これまで公知のものを使用することができる。

このような酸解離性溶解抑制基としては、(メタ) アクリル酸系樹脂等に用いられているものを 1 種又は 2 種以上を任意に組み合わせて使用可能であり、具体的には、鎖状アルコキシアルキル基、第 3 級アルキルオキシカルボニル基、第 3 級アルキル基、第 3 級アルコキシカルボニルアルキル基及び環状エーテル基等が挙げられる。

#### 【0018】

鎖状アルコキシアルキル基としては、1-エトキシエチル基、1-メトキシメチルエチル基、1-イソプロポキシエチル基、1-メトキシプロピル基、1-n-ブトキシエチル基などが挙げられる。

第 3 級アルキルオキシカルボニル基としては、tert-ブチルオキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基などが挙げられる。

第 3 級アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基などの分岐鎖状第 3 級アルキル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基などの脂肪族多環式基含有第 3 級アルキル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基、1-エチル-1-シクロヘキシル基などの脂肪族単環式基含有第 3 級アルキル基などが挙げら

れる。

第3級アルコキシカルボニルアルキル基としては、tert-ブチルオキシカルボニルメチル基、tert-アミルオキシカルボニルメチル基などが挙げられる。

環状エーテル基としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基などが挙げられる。

#### 【0019】

このような酸解離性溶解抑制基は、通常、樹脂の側鎖に結合し、具体的には、カルボン酸エステルから誘導される構成単位のエステル部に結合していることが好ましい。中でも、( $\alpha$ -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位のエステル部に結合していることが好ましい。

#### 【0020】

本発明においては、上述した酸解離性溶解抑制基の中でも、第3級アルキル基が好ましく、脂肪族多環式基含有第3級アルキル基、脂肪族単環式基含有第3級アルキル基等の脂肪族環式基含有第3級アルキル基（後述する構成単位(a-1)に含まれる）がより好ましく、脂肪族多環式基含有第3級アルキル基がさらに好ましい。

さらに、前記脂肪族多環式基含有第3級アルキル基としては、( $\alpha$ -低級アルキル)アクリル酸エステルのエステル部分と結合する炭素原子が第3級アルキル基を形成した脂肪族多環式基含有第3級アルキル基が好ましい。

#### 【0021】

前記脂肪族多環式基含有第3級アルキル基における脂肪族多環式基としては、Arフレジストにおいて多数提案されているものの中から任意に選択して用いることができる。具体的には、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどとして、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個又は複数の水素原子を除いた基が挙げられる。中でもアダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基が工業上好ましい。

#### 【0022】

・構成単位(a-1)

構成単位(a-1)は、酸解離性溶解抑制基を含有し、かつ脂肪族環式基を含有する( $\alpha$ -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

このような構成単位(a-1)としては、

(a-1-1): 酸解離性溶解抑制基として、例えば上述した酸解離性溶解抑制基における脂肪族多環式基含有第3級アルキル基、脂肪族単環式基含有第3級アルキル基等の脂肪族環式基含有第3級アルキル基のような脂肪族環式基含有酸解離性溶解抑制基を有する構成単位;

(a-1-2): ( $\alpha$ -低級アルキル)アクリル酸エステルのエステル部分に上述のような多環式基が結合し、該多環式基に酸解離性溶解抑制基が結合した構成単位等が挙げられる。

すなわち、構成単位(a-1)においては、構成単位(a-1-1)のように、酸解離性溶解抑制基が脂肪族環式基を含有してもよく、構成単位(a-1-2)のように、酸解離性溶解抑制基と脂肪族多環式基とが異なってもよい。

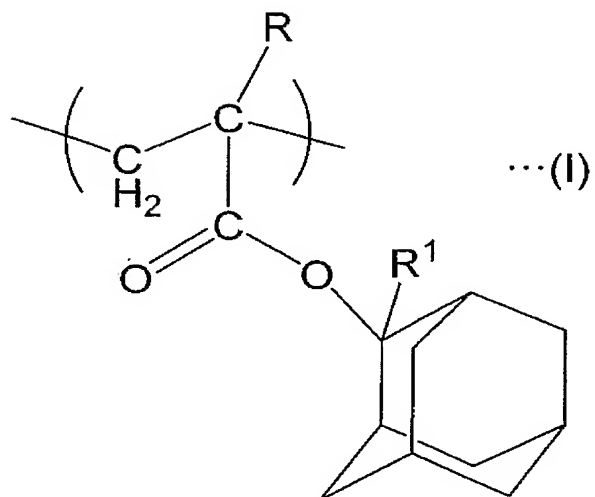
これらのなかでも、脂肪族環式基含有第3級アルキル基は、特に本発明の效果に優れているため好ましく、脂肪族多環式基含有第3級アルキル基がさらに好ましい。

#### 【0023】

構成単位(a-1)としては、特に、下記一般式(I)、(II)又は(III)で表される、酸解離性溶解抑制基として第3級アルキル基を含有し、かつ脂肪族多環式基を含有する構成単位からなる群から選択される少なくとも1種を含むものが、耐ドライエッチング性に優れ、高解像性に優れ好ましい。

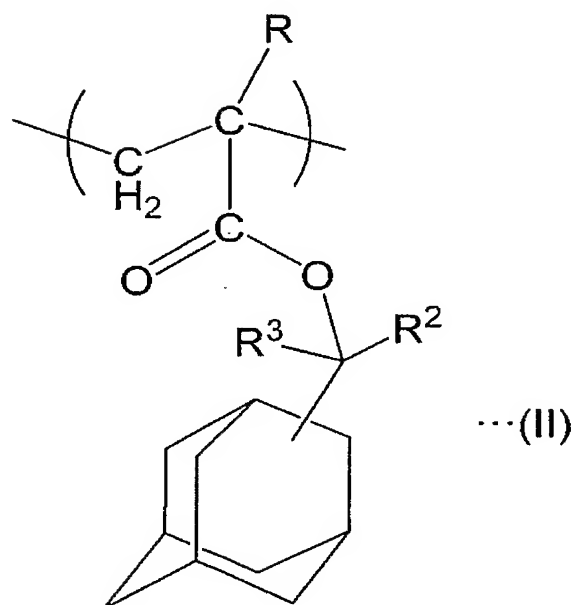
#### 【0024】

【化1】



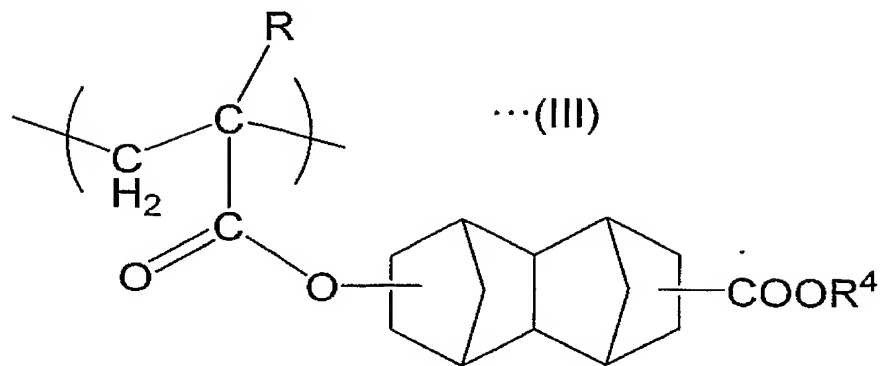
【0025】

【化2】



【0026】

【化3】



## 【0027】

上記式 (I) ~ (III) 中、R は水素原子又は低級アルキル基であり、 $R^1$  は低級アルキル基であり、 $R^2$  及び  $R^3$  はそれぞれ独立して低級アルキル基であり、 $R^4$  は第3級アルキル基である。

R の低級アルキル基としては、直鎖状でも分岐状でもよく、好ましくは炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基、より好ましくはメチル基が挙げられる。

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  の低級アルキル基としては、直鎖状でも分岐状でもよく、好ましくは炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 2 のメチル基やエチル基が挙げられる。

$R^4$  の第3級アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基などの分岐鎖状第3級アルキル基が挙げられる。

## 【0028】

これらの中でも、一般式 (I) で表される構成単位、さらにその中でも 2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基等の 2-低級アルキル-2-アダマンチル基を有する ( $\alpha$ -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位を有すると、好適な範囲の Tg が得られ PEB マージンに優れたレジストパターンが得られることから好ましい。

## 【0029】

・構成単位 (a-2)

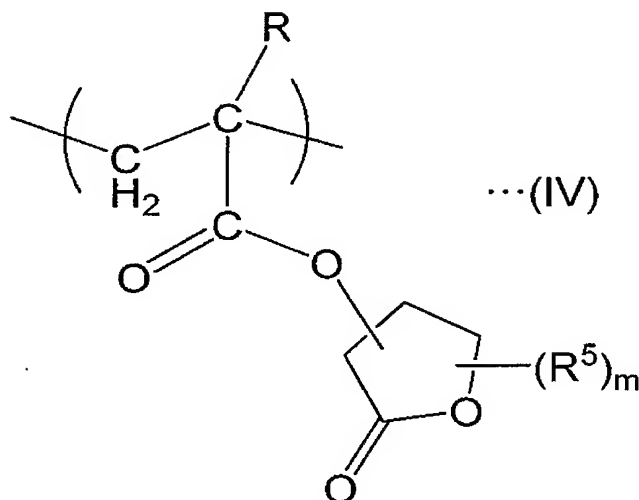
(A) 成分は、さらに、前記構成単位 (a-1) に加えて、 $\gamma$ -ブチロラクトン残基を含有する ( $\alpha$ -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a-2) を有する。これにより、レジスト膜と基板との密着性を高めたり、現像液との親水性を高めることができ、微細なレジストパターンにおいても膜はがれ等が起こりにくい。

## 【0030】

構成単位 (a-2) としては、次の一般式 (IV) で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

## 【0031】

【化4】



(式中、R は前記に同じであり、 $R^5$  は、水素原子又は低級アルキル基であり、m は 1 乃至 4 の整数である。 $R^5$  の低級アルキル基としては、直鎖状でも分岐状でもよく、好ましくは炭素原子数 1 ~ 5、より好ましくは 1 ~ 3 のアルキル基である。 $R^5$  として最も好ましくは水素原子が挙げられる。)

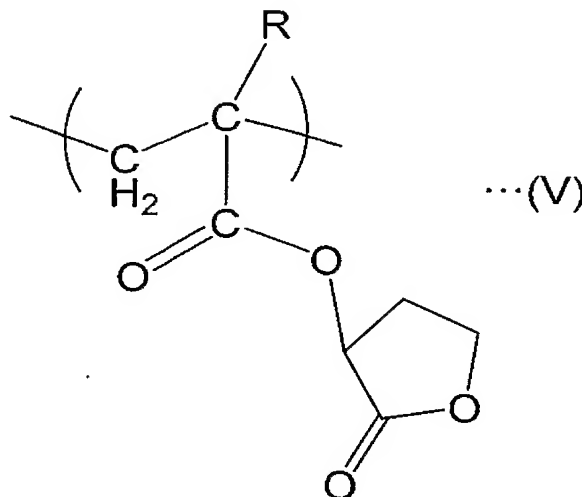
## 【0032】

これらの中でも、一般式 (IV) で表される構成単位であって、 $R^5$  が水素原子で、ラ

クトンの  $\alpha$  位に ( $\alpha$ -低級アルキル) アクリル酸エステル結合した構成単位、すなわち次の一般式 (V) で表される構成単位が、解像性、PEB マージンに優れるため、最も好ましい。

【0033】

【化5】



(Rは前記に同じである。)

【0034】

・構成単位 (a-3)

また、(A) 成分は、前記構成単位 (a-1) 単位及び構成単位 (a-2) に加えて、水酸基含有脂肪族多環式炭化水素基を含有する ( $\alpha$ -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a-3) を有する。これにより、(A) 成分全体の現像液との親水性が高まり、露光部でアルカリ溶解性が向上する。従って、解像性の向上に寄与する。

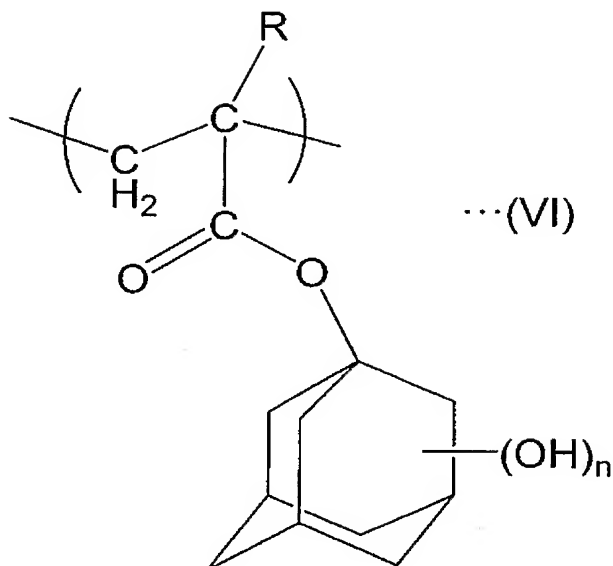
構成単位 (a-3) における脂肪族多環式基としては、構成単位 (a-1) において例示したものと同様の多数の多環式基から適宜選択して用いることができる。

【0035】

構成単位 (a-3) としては、下記一般式 (VI) で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

【0036】

## 【化6】



(式中、Rは前記に同じであり、nは1乃至3の整数である)

## 【0037】

これらの中でも、nの数が1であり、水酸基がアダマンチル基の3位に結合しているものが好ましい。

## 【0038】

なお、各構成単位の割合は、構成単位(a-1)が20～60モル%、好ましくは30～50モル%の範囲であると解像性に優れ好ましい。

構成単位(a-2)が20～60モル%、好ましくは20～50モル%の範囲であると解像性に優れ好ましい。

構成単位(a-3)が1～50モル%の範囲、好ましくは10～40モル%の範囲であるとレジストパターン形状に優れ好ましい。

## 【0039】

本発明の(A)成分の樹脂は、中でも(a-1)として一般式(I)で表される構成単位、さらにその中でも2-メチルアダマンチル基、(a-2)として一般式(V)で表される構成単位、(a-3)として一般式(VI)で表され、nの数が1であり、水酸基がアダマンチル基の3位に結合しているものの組み合わせが好ましい。

## 【0040】

また、(α-低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位として、より具体的には、下記(イ)～(ハ)の3種が挙げられる。

(イ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(以下、構成単位(aa)と略記することがある)のみからなるフルアクリル酸エステル単位の重合体、

(ロ)メタクリル酸エステルから誘導される構成単位(以下、構成単位(ma)と略記することがある)のみからなるフルメタクリル酸エステル単位の重合体、

(ハ)構成単位(aa)と構成単位(ma)とからなるアクリル酸エステル・メタクリル酸エステル単位の共重合体。

## 【0041】

本発明の(A)成分の樹脂は、このような構成単位(aa)と構成単位(ma)の割合によっても、Tgが変動する。

共重合体樹脂の各構成単位と(aa)と(ma)を考慮すると、下記共重合体(A1)、(A2)が、感度、解像性、PEBマージン及び基板面内で均一なレジストパターンサイズが得られ、好ましい。

## 〔共重合体 (A1)〕

構成単位 (a-1) として、一般式 (I) で表される構成単位であって、R がメチル基である構成単位 (a-1-m)、

構成単位 (a-2) として、一般式 (V) で表される構成単位であって R がメチル基である構成単位 (a-2-m)、及び

構成単位 (a-3) として、一般式 (VI) で表され、n の数が 1 であり、水酸基がアダマンチル基の 3 位に結合している構成単位であって、R がメチル基である構成単位 (a-3-m)

の組み合わせの共重合体であって、T<sub>g</sub> が 150 ~ 165℃ である共重合体。

## 〔共重合体 (A2)〕

構成単位 (a-1) として、一般式 (I) で表される構成単位であって、R が水素原子である構成単位 (a-1-a)、

前記構成単位 (a-2-m)、及び

前記構成単位 (a-3-m)

の組み合わせの共重合体であって、T<sub>g</sub> が 115 ~ 140℃ である共重合体。

## 【0042】

・構成単位 (a-4)

また、(A) 成分は、特定の T<sub>g</sub> 範囲に入り、本発明の効果を損なわない範囲で、構成単位 (a-4) として、前記構成単位 (a-1)、(a-2)、(a-3) 以外の、脂肪族多環式基を含む (α-低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位やその他の公知の単位を含んでもよい。

ここで、構成単位 (a-1)、(a-2)、(a-3) 以外とは、これらと重複しないという意味である。

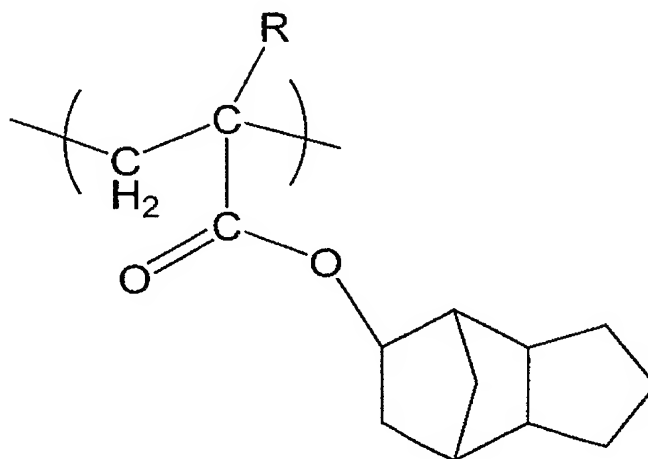
脂肪族多環式基としては、前記した構成単位 (a-1)、(a-2)、(a-3) におけるものと同様な多数の脂肪族多環式基が挙げられる。

このような構成単位 (a-4) としては、これまで ArF ポジレジスト材料として多数のものが知られているが、特には、トリシクロデカニル (メタ) アクリレート、アダマンチル (メタ) アクリレート、テトラシクロデカニル (メタ) アクリレートから選ばれる少なくとも 1 種から誘導される単位が工業上入手しやすい点で好ましい。

なお、これらの構成単位を以下に構造式として示す。

## 【0043】

## 【化7】

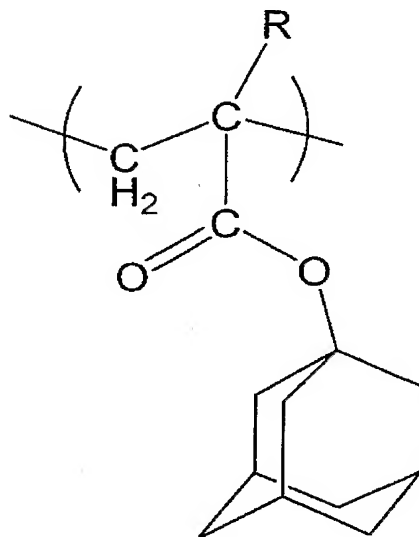


(R は前記に同じである。)

## 【0044】



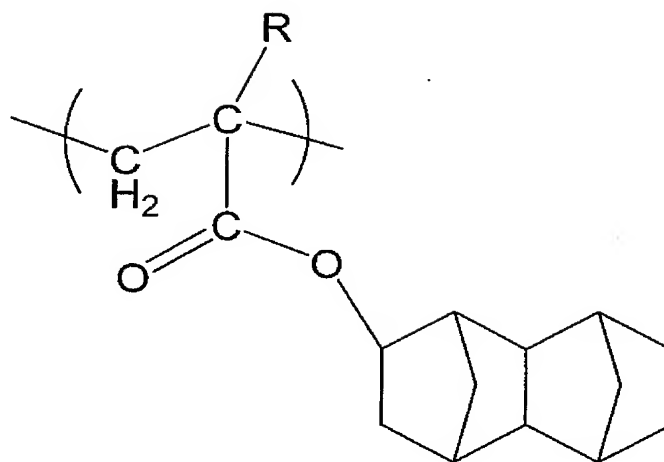
【化8】



(Rは前記に同じである。)

【0045】

【化9】



(Rは前記に同じである。)

【0046】

なお、4元系とする場合の各単位の割合は、構成単位(a-1)が25～50モル%、好ましくは30～40モル%の範囲であり、構成単位(a-2)が25～50モル%、好ましくは30～40モル%の範囲であり、構成単位(a-3)が10～30モル%、好ましくは10～20モル%の範囲であり、構成単位(a-4)が5～25モル%、好ましくは10～20モル%の範囲である場合が、孤立パターンの焦点深度幅を向上させ、近接効果の低減が可能であることから、好ましい。なお、この範囲を逸脱すると解像性が低下するといった不具合があり好ましくない。

【0047】

・(A)成分の合成法について

本発明において、(A)成分は、公知のラジカル重合法により合成できる。

従来の最もよく知られた慣用的な合成法はフリーラジカル重合である。

また、リビング・アニオン重合やリビング・ラジカル重合という方法も知られている。

## 【0048】

## &lt; (B) 成分 &gt;

(B) 成分としては、従来、化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。

該酸発生剤のなかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましい。好ましい酸発生剤の例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(4-トリフルオロメチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-トリフルオロメチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリ(p-tert-ブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネートなどのオニウム塩などが挙げられる。これらのうち、スルホニウム塩が好ましく、特にそのノナフルオロブタンスルホネート塩が好ましい。

(B) 成分として、1種の酸発生剤を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(B) 成分の使用量は、(A) 成分100質量部に対し、0.5~30質量部、好ましくは1~10質量部とされる。0.5質量部未満ではパターン形成が十分に行われないし、30質量部を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

## 【0049】

## &lt; 有機溶剤 (C) &gt;

本発明のポジ型レジスト組成物は、材料を有機溶剤(C)に溶解させて製造することができる。

(C) 成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種又は2種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、γ-ブチロラクトンなどのラクトン類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

使用量は特に限定しないが、基板等に塗布可能な濃度とされる。

## 【0050】

## &lt; 含窒素有機化合物 (D) &gt;

本発明のポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、さらに任意の(D)成分として含窒素有機化合物を配合させることができる。

この含窒素有機化合物は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから

任意に用いれば良いが、第2級低級脂肪族アミンや第3級低級脂肪族アミンが好ましい。

ここで、低級脂肪族アミンとは炭素数5以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミンのような第3級アルカノールアミンが好ましい。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらは、(A)成分100質量部に対して、通常、0.01~5.0質量部の範囲で用いられる。

#### 【0051】

また、前記(D)成分との配合による感度劣化を防ぎ、またレジストパターン形状、引き置き安定性等の向上の目的で、さらに任意の(E)成分として、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体を含むことができる。なお、(D)成分と(E)成分は併用することもできるし、いずれか1種を用いることもできる。

有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

(E)成分は、(A)成分100質量部当たり0.01~5.0質量部の割合で用いられる。

#### 【0052】

<その他の任意成分>

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを適宜、添加含有させることができる。

#### 【0053】

上述した本発明のポジ型レジスト組成物は、高感度、高解像性で、基板面内で均一なレジストパターンサイズが得られ、広いPEBマージンを有する。

#### 【0054】

《レジストパターン形成方法》

本発明の第2の発明であるレジストパターン形成方法は、化学増幅型ポジ型レジスト組成物を基板上に塗布して、レジスト膜を設け、該レジスト膜を選択的に露光し、露光後加熱(PEB)し、アルカリ現像するリソグラフィプロセスによるレジストパターン形成方法を行うにあたって、予め求めた最適PEB温度を適用するものである。

すなわち、本発明のレジストパターン形成方法は、予め、前記リソグラフィプロセスにより、仮PEB温度でラインアンドスペースパターンを形成し、形成されるスペースパターンのサイズを縦軸にとり、該サイズが形成される仮PEB温度を横軸にとってそれらの関係をプロットしたとき、形成されるグラフの、該サイズが最大となる点に対応する仮PEB温度を最適PEB温度とし、該最適PEB温度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度を上記リソグラフィプロセスにおけるPEB温度とすることを特徴とする。

#### 【0055】

最適PEB温度を求めるリソグラフィプロセスは通常のプロセスであり、より具体的には、例えば以下の様にして行うことができる。

すなわち、まずシリコンウェーハのような基板上に、化学増幅ポジ型レジスト組成物を

スピナーなどで塗布し、80～150℃の温度条件下、プレバークを40～120秒間、好ましくは60～90秒間施し、これに例えばArF露光装置などにより、ArFエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して選択的に露光した後、80～150℃の温度条件下、PEB（露光後加熱）を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理する。このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けることもできる。

#### 【0056】

露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、EB（電子線）、X線、軟X線などの放射線を用いて行うことができる。特に、本発明にかかるレジスト組成物は、ArFエキシマレーザーに対して有効である。また、選択的に露光すると、電子線を用いた描画をも含む。

#### 【0057】

すなわち、上述のような通常のリソグラフィプロセスを用いたレジストパターン形成方法において、PEBを行う際の加熱温度（仮PEB温度）を変化させて、それぞれの仮PEB温度条件でラインアンドスペースパターンを形成する。そして、形成されるラインアンドスペースのスペースパターンサイズを縦軸にとり、そのスペースパターンサイズが形成されるとききの仮PEB温度を横軸にプロットすると、山型のグラフが作成される。なお、このとき、リソグラフィプロセスの仮PEB温度以外の条件は一定とすることが好ましい。

すなわち、ある仮PEB温度（最適PEB温度）において、スペースパターンサイズが最大となり、その最適PEB温度からはずれるにつれてスペースパターンサイズが小さくなる。その原因は、定かではないが、最適PEB温度よりも低いPEB温度では、PEB温度が低くなるほど、レジスト内での（B）成分から生じた酸の拡散が充分に行われず、サイズが小さくなり、一方、最適PEB温度よりも高いPEB温度では、PEB温度が高くなるほど、熱により軟化したレジストがスペース部分に移行してサイズが小さくなるためと考えられる。

#### 【0058】

そして、上述のようにして最適PEB温度を求めた後、その最適PEB温度±2℃の範囲内のPEB温度で、上述のような通常のリソグラフィプロセスによりパターンニングすることにより、高感度、高解像性で、基板面内で均一なレジストパターンサイズが得られ、広いPEBマージンを有するレジストパターンが形成できる。なお、このときのリソグラフィ条件は、最適PEB温度を求めるときと同様とすることが好ましい。

#### 【0059】

最適PEB温度は、より具体的には、次のようにして求めることができる。

まず、PEB温度（仮PEB温度）を変化させて、その他のリソグラフィ条件は一定として、通常のリソグラフィプロセスを用いてラインアンドスペースを形成する。なお、そのラインアンドスペースは任意であるが、通常、露光装置のレンズの開口数NAが0.6～0.9であることにより、80nm～130nmのラインアンドスペース程度である。本方法発明の実施例においては、120nmのラインアンドスペースで行っている。

次いで、形成されるラインアンドスペースの、各PEB温度条件におけるスペースパターンサイズを縦軸にとり、そのスペースパターンサイズが形成されるとききの仮PEB温度を横軸にプロットして、グラフを作成する（図1参照）。

そして、形成されるグラフの頂点、すなわち、スペースパターンのサイズが最大となる点に対応する仮PEB温度を最適PEB温度とする。

そして、該最適PEB温度±2℃、好ましくは±1℃の範囲内の温度を、実際にレジストパターンを得るリソグラフィプロセスにおけるPEB温度とする。PEB温度をこの範

圈内とすることにより、上記目的が達成される。なお、その他のリソグラフィ条件は、最適PEB温度を求めるときと同様とする。また、本第2の発明においては、上記最適PEB温度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ であり、かつPEBマージンが $4.0\text{ nm}/^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは $3.5\text{ nm}/^{\circ}\text{C}$ 以下の特性を同時に有するといっそう好ましい。

なお、「仮PEB温度」とは、そのようなグラフを求めるためのPEB温度である。

#### 【0060】

そして、このような方法における化学増幅ポジ型レジスト組成物としては、前記第1の発明のポジ型レジスト組成物が好適に用いられる。前記第1の発明のポジ型レジスト組成物を用いることにより、さらにPEBマージンが広くなり、高感度、高解像性で、面内均一性の高いレジストパターンが形成できる。

#### 【実施例】

#### 【0061】

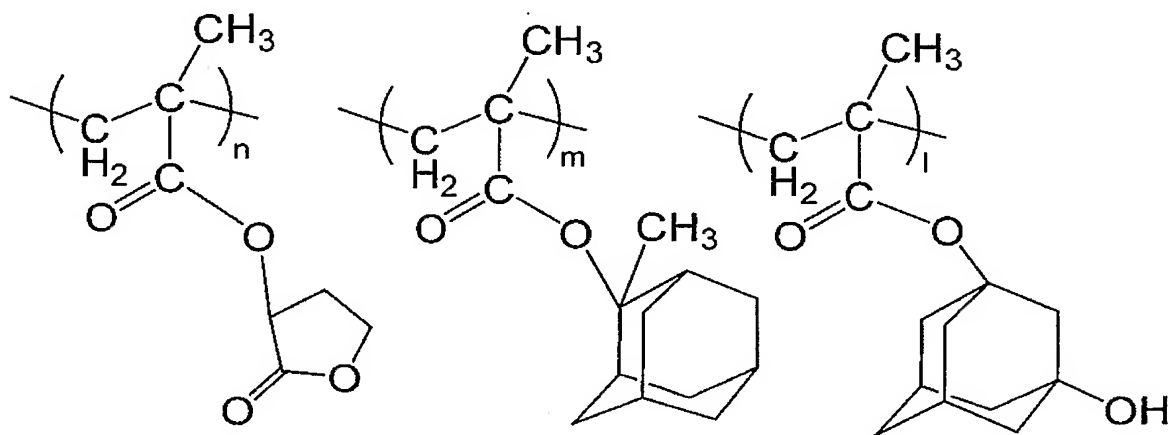
以下、本発明を実施例を示して詳しく説明する。

#### 実施例1

下記構造式で表される共重合体（質量平均分子量5,300、分散度2.06、 $T_g$   $147^{\circ}\text{C}$ ）100質量部に、酸発生剤成分としてp-メチルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート2.0質量部及びトリ（tert-ブチルフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート0.8質量部、含窒素有機化合物成分としてトリエタノールアミン0.25質量部を、 $\gamma$ -ブチロラクトン25質量部、及び、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルとの混合物（質量比8:2）900質量部に溶解して、ポジ型レジスト組成物を調製した。

#### 【0062】

#### 【化10】



（式中、 $n:m:l = 40\text{ モル}\%:40\text{ モル}\%:20\text{ モル}\%$ ）

#### 【0063】

次いで、有機系反射防止膜組成物「ARC-29A」（商品名、ブリュワーサイエンス社製）を、スピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で $215^{\circ}\text{C}$ 、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚 $77\text{ nm}$ の有機系反射防止膜を形成した。そして、上記ポジ型レジスト組成物を、スピナーを用いて上記有機反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で $125^{\circ}\text{C}$ 、90秒間プレベークし、乾燥することにより、膜厚 $250\text{ nm}$ のレジスト層を形成した。ついで、ArF露光装置NSR-S302（ニコン社製；NA（開口数） $=0.60$ 、 $2/3$ 輪帯）により、ArFエキシマレーザー（ $193\text{ nm}$ ）を、マスクパターン（バイナリー）を介して選択的に照射した。そして、 $130^{\circ}\text{C}$ 、90秒間の条件でPEB処理し、さらに $23^{\circ}\text{C}$ にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で30秒間パドル現像し、その後20秒間水洗して乾燥して、レジストパターンを形成した。

## 【0064】

その結果、本実施例のポジ型レジスト組成物を用いて得られた130nmのマスクが130nmに転写される露光量 $23\text{ mJ}/\text{cm}^2$ にて露光したときのトレンチパターンの解像力は133nmであり、良好な形状であった。

また、ウエーハ上に形成された各レジストパターンの最大のサイズと最小のサイズの差を求めたところ、2~3nmと非常に小さく、面内均一性が高い、満足のいくものであった。

また、トレンチパターンのPEBマージンとして、PEB温度を125℃、130℃及び135℃と変え、各温度で形成されるレジストパターンサイズで求め、単位温度当りのレジストパターンサイズの変化量を求めたところ、1.6nm/℃と小さく、好ましいものであった。

## 【0065】

## 実施例2

実施例1において、共重合体を同構造式で質量平均分子量7,800、分散度1.98、 $T_g$ 160℃の共重合体100質量部に変えた以外は同様な組成のポジ型レジスト組成物を調製した。

次いで、実施例1と同様にパターンニング評価したところ、その結果、本実施例のポジ型レジスト組成物を用いて得られた130nmのマスクが130nmに転写される露光量 $23\text{ mJ}/\text{cm}^2$ にて露光したときのトレンチパターンの解像力は131nmであり、良好な形状であった。

また、ウエーハ上に形成された各レジストパターンの最大のサイズと最小のサイズの差を求めたところ、2~3nmと非常に小さく、面内均一性が高い、満足いくものであった。

また、トレンチパターンのPEBマージンとして、PEB温度を130℃及び135℃と変え、各温度で形成されるレジストパターンサイズで求め、単位温度当りのレジストパターンサイズの変化量を求めたところ、4.9nm/℃と小さく、好ましいものであった。

## 【0066】

## 実施例3

実施例1において、共重合体を同構造式で質量平均分子量6,500、分散度1.59、 $T_g$ 161℃の共重合体100質量部に変えた以外は同様な組成のポジ型レジスト組成物を調製した。

次いで、実施例1と同様にパターンニング評価したところ、その結果、本実施例のポジ型レジスト組成物を用いて得られた130nmのマスクが130nmに転写される露光量 $22\text{ mJ}/\text{cm}^2$ にて露光したときのトレンチパターンの解像力は137nmであり、良好な形状であった。

また、ウエーハ上に形成された各レジストパターンの最大のサイズと最小のサイズの差を求めたところ、2~3nmと非常に小さく、面内均一性が高い、満足いくものであった。

また、トレンチパターンのPEBマージンとして、PEB温度を125℃、130℃及び135℃と変え、各温度で形成されるレジストパターンサイズで求め、単位温度当りのレジストパターンサイズの変化量を求めたところ、2.3nm/℃と小さく、好ましいものであった。

## 【0067】

## 実施例4

実施例1において、共重合体を同構造式で質量平均分子量7,100、分散度1.70、 $T_g$ 167℃の共重合体100質量部に変えた以外は同様な組成のポジ型レジスト組成物を調製した。

次いで、実施例1と同様にパターンニング評価したところ、その結果、本実施例のポジ型レジスト組成物を用いて得られた130nmのマスクが130nmに転写される露光量2

$2\text{ mJ}/\text{cm}^2$  にて露光したときのトレンチパターンの解像力は  $130\text{ nm}$  であり、良好な形状であった。

また、ウエーハ上に形成された各レジストパターンの最大のサイズと最小のサイズの差を求めたところ、 $2\sim 3\text{ nm}$  と非常に小さく、面内均一性が高い、満足いくものであった。

また、トレンチパターンの PEB マージンとして、PEB 温度を  $125^\circ\text{C}$ 、 $130^\circ\text{C}$  及び  $135^\circ\text{C}$  と変え、各温度で形成されるレジストパターンサイズで求め、単位温度当りのレジストパターンサイズの変化量を求めたところ、 $3.1\text{ nm}/^\circ\text{C}$  と小さく、好ましいものであった。

#### 【0068】

##### 実施例 5

実施例 1 において、共重合体を同構造式で質量平均分子量  $6,500$ 、分散度  $1.58$ 、 $T_g\ 158^\circ\text{C}$  の共重合体  $100$  質量部に変えた以外は同様な組成のポジ型レジスト組成物を調製した。

次いで、実施例 1 と同様にパターンニング評価したところ、その結果、本実施例のポジ型レジスト組成物を用いて得られた  $130\text{ nm}$  のマスクが  $130\text{ nm}$  に転写される露光量  $2\text{ mJ}/\text{cm}^2$  にて露光したときのトレンチパターンの解像力は  $136\text{ nm}$  であり、良好な形状であった。

また、ウエーハ上に形成された各レジストパターンの最大のサイズと最小のサイズの差を求めたところ、 $2\sim 3\text{ nm}$  と非常に小さく、面内均一性が高い、満足いくものであった。

また、トレンチパターンの PEB マージンとして、PEB 温度を  $130^\circ\text{C}$  及び  $135^\circ\text{C}$  と変え、各温度で形成されるレジストパターンサイズで求め、単位温度当りのレジストパターンサイズの変化量を求めたところ、 $1.5\text{ nm}/^\circ\text{C}$  と小さく、好ましいものであった。

#### 【0069】

##### 比較例 1

実施例 1 において、共重合体を同構造式で質量平均分子量  $10,200$ 、分散度  $2.29$ 、 $T_g\ 172^\circ\text{C}$  の共重合体  $100$  質量部に変えた以外は同様な組成のポジ型レジスト組成物を調製した。

次いで、実施例 1 と同様にパターンニング評価したところ、その結果、本実施例のポジ型レジスト組成物を用いて得られた  $130\text{ nm}$  のマスクが  $130\text{ nm}$  に転写される露光量  $23\text{ mJ}/\text{cm}^2$  にて露光したときのトレンチパターンの解像力は  $127\text{ nm}$  であり、良好な形状であったが、ウエーハ上に形成された各レジストパターンのサイズにはバラツキが多く、面内均一性が悪かった。

また、トレンチパターンの PEB マージンとして、PEB 温度を  $130^\circ\text{C}$  及び  $135^\circ\text{C}$  と変え、各温度で形成されるレジストパターンサイズで求め、単位温度当りのレジストパターンサイズの変化量を求めたところ、 $5.0\text{ nm}/^\circ\text{C}$  であり、不良であった。

#### 【0070】

##### 比較例 2

実施例 1 において、共重合体を同構造式で質量平均分子量  $11,100$ 、分散度  $2.42$ 、 $T_g\ 179^\circ\text{C}$  の共重合体  $100$  質量部に変えた以外は同様な組成のポジ型レジスト組成物を調製した。

次いで、実施例 1 と同様にパターンニング評価したところ、その結果、本実施例のポジ型レジスト組成物を用いて得られた  $130\text{ nm}$  のマスクが  $130\text{ nm}$  に転写される露光量  $23\text{ mJ}/\text{cm}^2$  にて露光したときのトレンチパターンの解像力は  $126\text{ nm}$  であり、良好な形状であったが、ウエーハ上に形成された各レジストパターンのサイズにはバラツキが多く、面内均一性が悪かった。

また、トレンチパターンの PEB マージンとして、PEB 温度を  $130^\circ\text{C}$  及び  $135^\circ\text{C}$  と変え、各温度で形成されるレジストパターンサイズで求め、単位温度当りのレジストパ

ターンサイズの変化量を求めたところ、7.1 nm/℃であり、不良であった。

#### 【0071】

##### 比較例 3

実施例 1 において、共重合体を同構造式で質量平均分子量 8,800、分散度 1.79、Tg 175℃の共重合体 100 質量部に変えた以外は同様な組成のポジ型レジスト組成物を調製した。

次いで、実施例 1 と同様にパターンニング評価したところ、その結果、本実施例のポジ型レジスト組成物を用いて得られた 130 nm のマスクが 130 nm に転写される露光量 22 mJ/cm<sup>2</sup> にて露光したときのトレンチパターンの解像力は 130 nm であり、良好な形状であったが、ウエーハ上に形成された各レジストパターンのサイズにはバラツキが多く、面内均一性が悪かった。

また、トレンチパターンの PEB マージンとして、PEB 温度を 130℃及び 135℃と変え、各温度で形成されるレジストパターンサイズで求め、単位温度当りのレジストパターンサイズの変化量を求めたところ、5.2 nm/℃であり、不良であった。

#### 【0072】

##### 実施例 6, 7, 比較例 4, 5

実施例 3 と実施例 5 で用いたポジ型レジスト組成物を用いて、これらの実施例 3 と実施例 5 において形成するパターンをトレンチパターンから 120 nm ラインアンドスペースパターンに変え、PEB 温度 (仮 PEB 温度) を 125~140℃まで変化させ、さらに本実施例のポジ型レジスト組成物を用いて得られた 120 nm のマスクが 120 nm に転写される露光量にて露光した以外は同様にして、レジストパターンを形成した。

次いで、仮 PEB 温度を横軸にとり、そして各仮 PEB 温度により形成されるラインアンドスペースパターンのスペースサイズを縦軸にとり、2 種の山型のグラフを得た (図 1 参照)。なお、図 1 中、S1 のグラフが実施例 5 のポジ型レジスト組成物を用いた例 (実施例 7) に対応し、S2 のグラフが実施例 3 のポジ型レジスト組成物を用いた例 (実施例 6) に対応する。

これらのグラフから、その頂点に対応する PEB 温度 (最適 PEB 温度) は、S1、S2 それぞれ約 131℃、約 132℃であることがわかった。

#### 【0073】

次に、実施例 5 のポジ型レジスト組成物を用いて、130℃の PEB 温度で、上記と同様にしてラインアンドスペースパターンを形成した。

実施例 5 において求めた上記露光量は 22 mJ/cm<sup>2</sup> であり、そのときのラインアンドスペースパターンのスペースサイズは 120 nm であり、良好な形状であった。

また、ウエーハ上に形成された各レジストパターンの最大のサイズと最小のサイズの差を求めたところ、2~3 nm と非常に小さく、面内均一性が高い満足いくものであった。

また、ラインアンドスペースパターンの PEB マージンとして、PEB 温度を 128℃、130℃、132℃、134℃と変え、131℃の±2 の範囲の 129℃と 133℃における単位温度当りのレジストパターンサイズの変化量をその温度±1℃に対応するスペースサイズを 2℃で除して求めたところ、それぞれ 1.4 nm/℃と 3.3 nm/℃と小さく、好ましいものであった。なお、同様にして 128℃と 134℃の PEB マージンを求めたところ、それぞれ 6.9 nm/℃と 5.6 nm/℃であり、大きく不良であった (比較例 4)。

#### 【0074】

また、実施例 3 のポジ型レジスト組成物を用いて、130℃の PEB 温度で、上記と同様にしてラインアンドスペースパターンを形成した。

実施例 3 において求めた上記転写される露光量 22 mJ/cm<sup>2</sup> であり、そのときのラインアンドスペースパターンのスペースサイズは 127 nm であり、良好な形状であった。

また、ウエーハ上に形成された各レジストパターンの最大のサイズと最小のサイズの差を求めたところ、2~3 nm という非常に小さく、面内均一性が高い満足いくものであった。



た。

また、ラインアンドスペースパターンのPEBマージンとして、PEB温度を128℃、130℃、132℃、134℃と変え、132℃の±2の範囲の130℃と134℃における単位温度当りのレジストパターンサイズの変化量をその温度±1℃に対応するスペースサイズを2℃で除して求めたところ、それぞれ3.5nm/℃と3.1nm/℃と小さく、好ましいものであった。なお、同様に129℃と135℃のPEBマージンを求めたところ、それぞれ5.7nm/℃と4.6nm/℃であり、大きく不良であった（比較例5）。

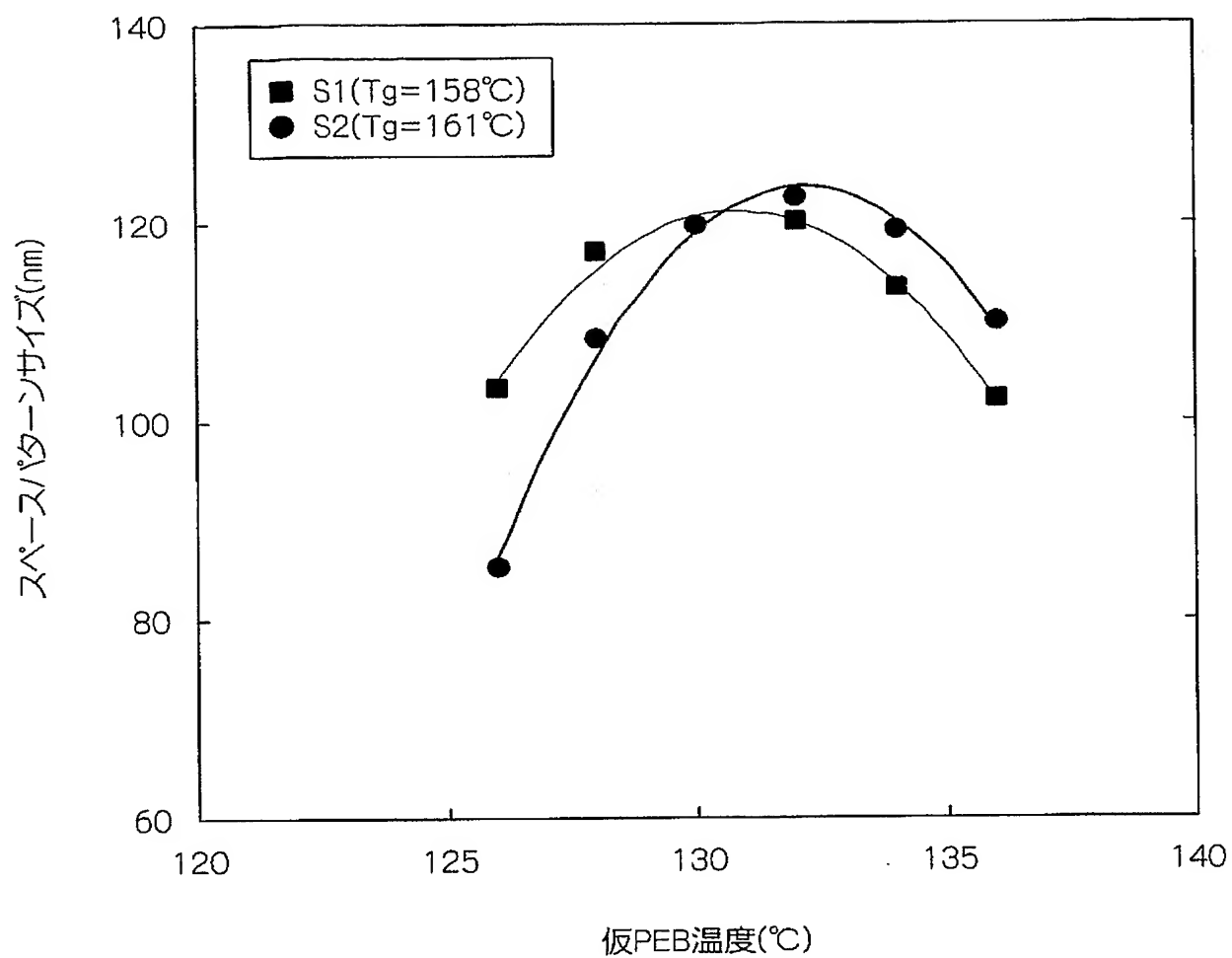
【図面の簡単な説明】

【0075】

【図1】実施例6，7において、最適PEB温度を求めるためのグラフ。

【書類名】図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度、高解像性で、基板面内で均一なレジストパターンサイズが得られ、広いPEBマージンを有するポジ型レジスト組成物及び化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法の提供。

【解決手段】 (A) ベース樹脂成分及び (B) 酸発生剤成分を含有するポジ型レジスト組成物であって、(A) 成分は (a-1) 酸解離性溶解抑制基を含有し、かつ脂肪族環式基を含有する ( $\alpha$ -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位、(a-2)  $\gamma$ -ブチロラクトン基を含有する ( $\alpha$ -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位及び (a-3) 水酸基含有脂肪族多環式炭化水素基を含有する ( $\alpha$ -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位を有する共重合体であって、該共重合体の  $T_g$  が  $100 \sim 170^\circ\text{C}$  の範囲であるポジ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 9 9 6 6 3
受付番号	5 0 3 0 1 9 6 8 3 8 1
書類名	特許願
担当官	鎌田 枉規 8 0 4 5
作成日	平成 1 5 年 1 2 月 8 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000220239
【住所又は居所】	神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地
【氏名又は名称】	東京応化工業株式会社

## 【代理人】

申請人

【識別番号】	100106909
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	棚井 澄雄
----------	-------

## 【代理人】

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	志賀 正武
----------	-------

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	青山 正和
----------	-------

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	鈴木 三義
----------	-------

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100106057
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	柳井 則子
----------	-------



特願 2 0 0 3 - 3 9 9 6 6 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 2 0 2 3 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地

氏 名

東京応化工業株式会社